

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-325225

(43)公開日 平成8年(1996)12月10日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 381/12		7106-4H	C 0 7 C 381/12	
C 0 8 F 2/50	MDN		C 0 8 F 2/50	MDN

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平7-152187

(22)出願日 平成7年(1995)5月26日

(71)出願人 000004307

日本曹達株式会社

東京都千代田区大手町2丁目2番1号

(72)発明者 高橋 栄治

千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達
株式会社機能製品研究所内

(74)代理人 弁理士 東海 裕作

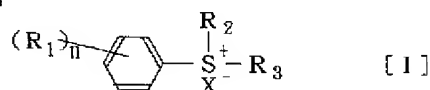
(54)【発明の名称】 新規スルホニウム塩化合物および重合開始剤およびそれらを含有する硬化性組成物

(57)【要約】

好適に用いられる。

【構成】 一般式 [I]

【化1】



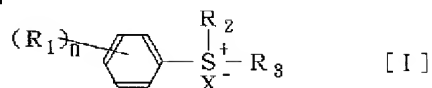
〔式中、R₁ はアルキル基、ヒドロキシ基、C₁₋₁₈アルコキシ基、C₁₋₁₈アルキルカルボニル基、芳香族カルボニル基、フェニルチオ基またはハロゲン原子を、R₂ はC₁₋₈ アルキル基、R₃ は脂肪族の環状化合物を、nは0, 1, 2または3を示す。Xは非求核性のアニオン残基を示す〕で表されるスルホニウム塩化合物及び該化合物を含有するカチオン重合開始剤

【効果】 本発明のスルホニウム塩化合物は、熱および光活性に優れており、カチオン重合性化合物を、極めて薄い膜から厚手の膜まで、加熱および光、電子線、X線等の活性エネルギー線照射により、短時間で硬化することができ、増感剤との併用では、更に光硬化性を向上することができる。また、該組成物の硬化物は優れた物性を有するため、塗料、接着剤、フォトレジスト等として

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式〔I〕

【化1】



〔式中、R₁ はアルキル基、ヒドロキシ基、C₁₋₁₈アルコキシ基、C₁₋₁₈アルキルカルボニル基、芳香族カルボニル基、フェニルチオ基またはハロゲン原子を、R₂ はC₁₋₈ アルキル基、R₃ は脂肪族の環状化合物を、nは0, 1, 2または3を示す。Xは非求核性のアニオン残基を示す〕で表されるスルホニウム塩化合物。

【請求項2】 請求項1で表されるスルホニウム塩化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とするカチオン重合開始剤。

【請求項3】 一般式〔I〕で表されるスルホニウム塩化合物およびカチオン重合性化合物を含有することを特徴とする硬化性組成物。

【請求項4】 一般式〔I〕で表されるスルホニウム塩化合物、増感剤およびカチオン重合性化合物を含有することを特徴とする硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規スルホニウム塩化合物および該化合物を含有する硬化性組成物に関し、更に詳しくは、加熱または光、電子線、X線等の活性エネルギー線照射により、極めて薄い膜から厚手の膜まで短時間で硬化するカチオン硬化性組成物に関する。該組成物の硬化物は優れた物性を有するため、塗料、接着剤、フォトレジスト、等として好適に用いられる。

【0002】

【従来の技術】本発明に類似のスルホニウム塩化合物として、特開昭50-151997号、特開昭50-158680号、特開平2-178303号が知られており、光、電子線、X線等の放射線によりエポキシ化合物等のカチオン重合性化合物を硬化させる触媒として使用できるが記載されている。しかし、特開昭50-151997号等に記載されている化合物は、光硬化には有効であるが、熱触媒として殆ど作用しないため、厚膜の硬化には適用が困難であり、さらに合成方法が複雑で高価であるとともに、モノマーに対する溶解性が低い等の問題点がある。一方、特開平2-178303号等に記載されている化合物は、熱触媒として作用するため厚膜硬化が可能であるが、光触媒としての性能が著しく低く、モノマーに対する溶解性も低い。更に、遠藤等によって報告されている脂肪族のスルホニウム塩化合物〔IUPAC MACRO 88 Prepr. 90(1988)〕も、熱触媒として作用するため、厚膜硬化が可能であるが、光触媒としての性能が著しく低い。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、これらの事情からみてなされたもので、加熱または光、電子線、X線等の活性エネルギー線照射に高感度で感応するスルホニウム塩化合物を提供すると共に、極めて薄い膜から厚手の膜まで短時間で硬化することが可能で、かつ優れた硬化物物性を有するカチオン硬化性組成物を提供することを目的としている。

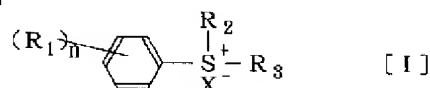
【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記目的を達成するため鋭意検討したところ、特定のスルホニウム塩化合物、増感剤およびカチオン重合性化合物を使用することで、加熱または光、電子線、X線等の活性エネルギー線照射により、極めて薄い膜から厚手の膜まで短時間で硬化し、その硬化物は、優れた物性を示す硬化性組成物を見し、本発明を完成するに至った。

【0005】以下、本発明を詳細に説明する。即ち、本発明は、一般式〔I〕

【0006】

【化2】

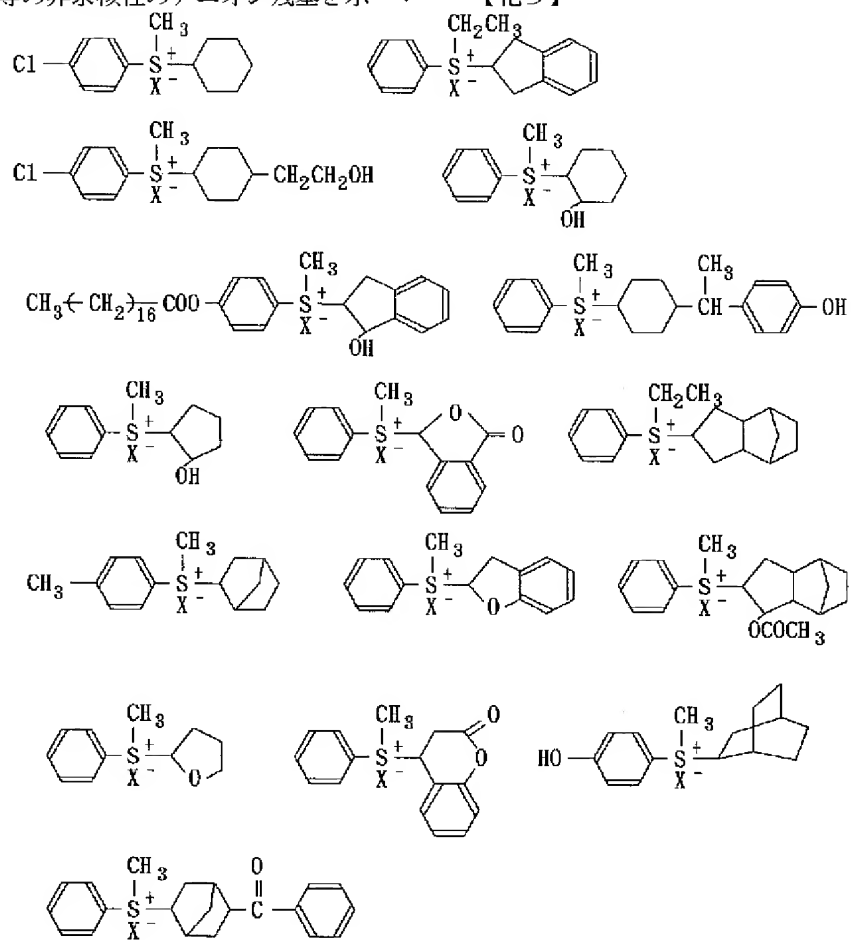


【0007】〔式中、R₁ はアルキル基、ヒドロキシ基、C₁₋₁₈アルコキシ基、C₁₋₁₈アルキルカルボニル基、芳香族カルボニル基、フェニルチオ基またはハロゲン原子を、R₂ はC₁₋₈ アルキル基、R₃ は脂肪族の環状化合物を、nは0, 1, 2または3を示す。Xは非求核性のアニオン残基を示す〕で表されるスルホニウム塩化合物および該化合物、増感剤およびカチオン重合性化合物を含有する硬化性組成物である。

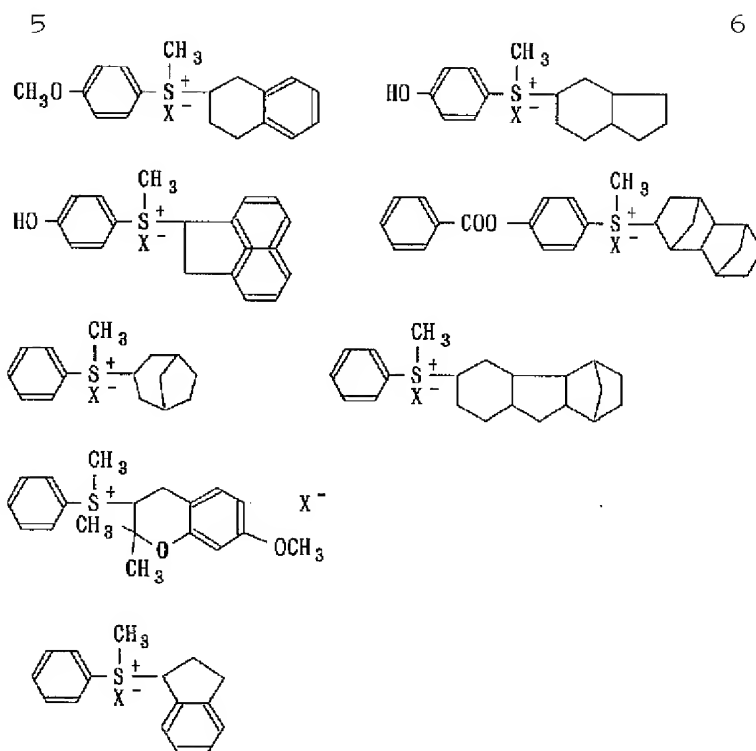
【0008】前記式〔I〕において、R₁ は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、デシル基、ドデシル基等のアルキル基、ヒドロキシ基、メトキシ基、エトキシ基、プロピル基、ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、デシルオキシ基、ドデシルオキシ基等のアルコキシ基、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、デシルカルボニルオキシ基、ドデシルカルボニルオキシ基等のアルキルカルボニル基、ベンゾイルオキシ基等の芳香族カルボニル基、フェニルチオ基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子等が例示できる。R₂ のC₁₋₈ アルキル基として、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、アミル基、ヘキシル基等が例示される。R₃ は、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、2-インダニル基、1-アセナフテニル基、ビスクロノニル基、ノルボルニル基、クマリニル基、ジヒドロベンゾフラニル基等の脂肪族の環状化合物が例示される。Xの非求核性のアニオン残基としては、SbF₆⁻、AsF₆⁻、PF₆⁻ またはBF₄⁻ 等が例示できる。

*す。

【化3】



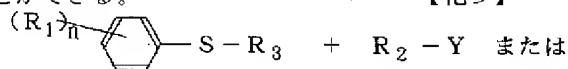
※ ※ 【化4】



【0012】本発明のスルホニウム塩化合物は、下記反応式に従って製造することができる。

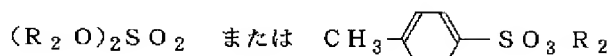
*【0013】

*【化5】



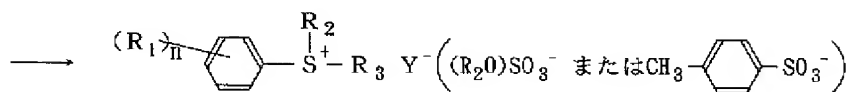
[2]

[3]



[4]

[5]



[6]



[7]

[1]

【0014】式中、Yはハロゲン原子を、Mはアルカリ金属を表す。化合物[2]と[3]、[4]または[5]との反応は、必要により有機溶媒中、室温から150℃、好ましくは30℃～80℃の温度で1時間から数十時間行われる。反応終了後、反応液に水および化合物[7]を加え、攪拌する。析出した化合物を濾取または有機溶媒で抽出し、目的物を得る。

【0015】本発明のスルホニウム塩化合物は、熱のみならず、光、電子線、X線等の活性エネルギー線照射によりカチオン重合性化合物を硬化することができるが、増感剤と併用することにより、増感剤を併用しない場合※50

40※よりも、さらに短時間で硬化することができるようになる。

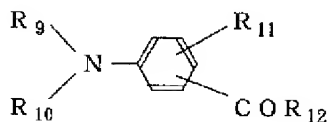
【0016】本発明に使用される増感剤は、上記スルホニウム塩化合物の光反応を促進する化合物を言う。例えば、水素ラジカルを容易に放出する化合物、ラジカル重合禁止剤、スルホニウム塩化合物の光反応過程でスルホニウム塩化合物と反応して結果的にプロトンを放出する化合物、電子供与体等が挙げられる。具体的には、チオール化合物、炭化水素化合物等の水素ラジカルを容易に放出する化合物、4-メトキシフェノール、4-ベンジルオキシフェノール、4-メトキシ-2-(ト-ブチ

7

ル)フェノール、ハイドロキノン、フェノチアジン等のラジカル重合禁止剤、ナフトキノ、アントラキノ、ナフタセンキノ、9, 10-フェナントレンキノ等のキノ化合物、キサントン、チオキサントン、4-メトキシ-1-ナフトール、2-ヒドロキシジベンゾフラン、9, 10-ジメトキシアントラセン、N, N-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、および下記一般式〔8〕で示される化合物等が使用されるが、好ましくは、4-メトキシフェノール等のフェノール誘導体を使用される。

【0017】

【化6】



〔8〕

【0018】〔式中、R₉ およびR₁₀は、同一または異なる直鎖または分枝のC₁ ~ C₂₀のアルキル基を表し、R₉ とR₁₀は一体となって結合してもよく、R₁₁は、水素原子、低級アルキル基、またはハロゲン原子を表し、R₁₂は、水素原子、ヒドロキシ基、置換されていてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基、置換基を有していてもよいベンジル基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいフェノキシ基または置換基を有していてもよいベンジロキシ基を表す]

【0019】上記一般式〔8〕で表される化合物としては、例えば、p-ジメチルアミノ安息香酸、p-ジメチルアミノベンズアルデヒド、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p-ジメチルアミノ安息香酸(2-n-ブトキシエチル)、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、p-ジメチルアミノアセトフェノン、p-ジエチルアミノ安息香酸、p-ジエチルアミノベンズアルデヒド等を挙げることができる。

【0020】本発明に使用されるカチオン重合性化合物として、次のような化合物が上げられる。

【0021】(a) ビニル化合物として、スチレン、α-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-tert-ブトキシスチレン等のスチレン化合物、メチルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、2-フェノキシエチルビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、ステアリルビニルエーテル、2-アセトキシエチルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル化合物、アリルビニルエーテル、2-メタクリロイルオキシエチルビニルエーテル、2-アクリロイルオキシエチルビニルエー

8

テル等のアルケニルビニルエーテル化合物、フェニルビニルエーテル、p-メトキシフェニルビニルエーテル等のアリールビニルエーテル化合物、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルピロリドン等のカチオン重合性窒素含有化合物、ブタンジオールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、シクロヘキサジオールジビニルエーテル、1, 4-ベンゼンジメタノールジビニルエーテル、ハイドロキノンジビニルエーテル、サゾルシノールジビニルエーテル等の多官能ビニル化合物

10

【0022】(b) エポキシ化合物として、フェニルグリシジルエーテル、p-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、1, 2-ブチレンオキサイド、1, 3-ブタジエンモノオキサイド、1, 2-ドデシレンオキサイド、エピクロロヒドリン、1, 2-エポキシデカン、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、スチレンオキサイド、シクロヘキセンオキサイド、3-メタクリロイルオキシメチルシクロヘキセンオキサイド、3-アクリロイルオキシメチルシクロヘキセンオキサイド、3-ビニルシクロヘキセンオキサイド、4-ビニルシクロヘキセンオキサイド等の単官能のモノマー、1, 1, 3-テトラデカジエンジオキサイド、リモネンジオキサイド、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル(3, 4-エポキシシクロヘキシル)カルボキシレート、ジ(3, 4-エポキシシクロヘキシル)アジペート、フェニルグリシジルエーテル、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ハロゲン化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、o-, m-, p-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ハロゲン化o-, m-, p-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、多価アルコールのポリグリシジルエーテル等の多官能エポキシ化合物

20

30

40

50

【0023】(c) ビシクロオルソエステル化合物として、1-フェニル-4-エチル-2, 6, 7-トリオキサビシクロ[2, 2, 2]オクタン、1-エチル-4-ヒドロキシメチル-2, 6, 7-トリオキサビシクロ[2, 2, 2]オクタン等の化合物

【0024】(d) スピロオルソカーボネート化合物として、1, 5, 7, 11-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン、3, 9-ジベンジルー1, 5, 7, 11-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン、1, 4, 6-トリオキサスピロ[4, 4]ノナン、2-メチル-1, 4, 6-トリオキサスピロ[4, 4]ノナン、1, 4, 6-トリオキサスピロ[4, 5]デカン等の化合物が挙げられる。なお、これらは、単独もしくは2種以上を併用して用いても差し支えない。

【0025】本発明において、一般式〔I〕で表される

スルホニウム塩化合物とカチオン重合性化合物との配合割合は、カチオン重合性化合物100部に対し、スルホニウム塩化合物0.01~20部、好ましくは0.1~10部である。このスルホニウム塩化合物が少ないと、カチオン重合性化合物の硬化性が低下し、過剰であると硬化物の特性が低下する。

【0026】一方、前記増感剤とカチオン重合性化合物との配合割合は、カチオン重合性化合物100部に対し、増感剤0.001~10部、好ましくは0.01~5部の割合で配合する。この増感剤が少ないと、スルホニウム塩化合物の光反応性が低下し、過剰であると組成物の特性が低下する。

【0027】本発明の硬化性組成物は、光により容易に硬化することができる。光による硬化は、波長500nm以下の光、特に紫外線が好適に使用されるため、光源としては、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、クセノンランプ、カーボンアーク灯等が用いられる。また、レーザー光を用いることもできる。

【0028】本発明の硬化性組成物は、 α 線、 β 線、 γ 線、中性子線、X線、加速電子線のような電離性放射線によっても容易に硬化することができる。電離性放射線による硬化の場合は、通常0.5~60Mradの線量の範囲が使用でき、1~50Mradの範囲が好ましい。本発明の硬化性組成物は、加熱により容易に硬化することができる。加熱は、50℃~200℃、好ましくは、80℃~180℃の範囲で使用される。なお、光、電離性放射線及び熱を併用して硬化させることも可能である。一般式〔I〕で表される本発明の化合物は、カチオン重合性化合物を加熱および光照射により硬化することができ、増感剤を添加することによりカチオン重

合性化合物をさらに容易に光硬化することができるようになる。以下、本発明を実施例によって更に詳細に説明する。

【0029】

【実施例】

実施例1

フェニル(2-ヒドロキシシクロヘキシル)メチルスルホニウムヘキサフロロアンチモネートの合成

フェニル(2-ヒドロキシシクロヘキシル)スルフィド20.83gとジメチル硫酸13.24gを混合し、50℃で10時間反応させた後、蒸留水100gに溶解させ、六フッ化アンチモン酸カリウム27.48gを加え、激しく攪拌した。析出した化合物を酢酸エチルで抽出し、有機層を水洗後、酢酸エチルを除去し、40℃で減圧乾燥させた。収率：70%

このもののIRスペクトルデータは表-1に示した。

【0030】実施例2

フェニル(2-ヒドロキシシクロヘキシル)メチルスルホニウムヘキサフロロホスホネートの合成

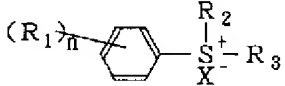



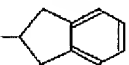
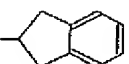
フェニル(2-ヒドロキシシクロヘキシル)スルフィド20.83gとジメチル硫酸13.24gを混合し、50℃で10時間反応させた後、蒸留水100gに溶解させ、六フッ化リン酸カリウム18.41gを加え、激しく攪拌した。析出した化合物を酢酸エチルで抽出し、有機層を水洗後、酢酸エチルを除去し、40℃で減圧乾燥させた。収率：60%

このもののIRスペクトルデータは表-1に示した。上記実施例を含め、同様に製造した本発明のスルホニウム塩化合物の代表例を表-1に示す。

【0031】

【表1】

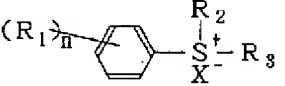
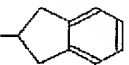
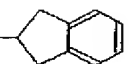
表-1

化合物	構造式 $(R_1)_n$ 				物性値
番号	$(R_1)_n$	R_2	R_3	X	I R (cm ⁻¹)
実施例 1	-(m=0)	CH ₃		SbF ₆	3561, 2944, 2867, 1450, 1086, 754, 661
実施例 2	-(m=0)	CH ₃		PF ₆	3572, 2944, 2867, 1450, 1086, 840, 754,
実施例 3	-(m=0)	CH ₃		SbF ₆	2942, 2865, 1450, 1086, 756, 660
実施例 4	-(m=0)	CH ₃		SbF ₆	1477, 1449, 988, 758, 684, 658
実施例 5	-(m=0)	CH ₃		PF ₆	1479, 1449, 992, 843, 760, 684

【0032】

* * 【表2】

表-1 (続き)

化合物	構造式 $(R_1)_n$ 				物性値
番号	$(R_1)_n$	R_2	R_3	X	I R (cm ⁻¹)
実施例 6	4-Cl (m=1)	CH ₃		SbF ₆	3041, 2944, 1578, 1482, 1098, 828, 751, 659
実施例 7	4-Cl (m=1)	CH ₃		PF ₆	3041, 2946, 1578, 1482, 1098, 839, 751

【0033】

【発明の効果】本発明のスルホニウム塩化合物は、熱および光活性に優れており、カチオン重合性化合物を、極めて薄い膜から厚手の膜まで、加熱および光、電子線、X線等の活性エネルギー線照射により、短時間で硬化することができ、増感剤との併用では、更に光硬化性を向上することができる。また、該組成物の硬化物は優れた物性を有するため、塗料、接着剤、フォトレジスト等として好適に用いられる。

【0034】光硬化性テスト

ERL-4221 (UCC社製脂環型エポキシ)に増感剤として4-メトキシフェノール(MQ)または2-エチルアントラキノン(2-EAQ)とスルホニウム塩化合物をプロピレンカーボネートに溶解させ、増感剤は、純分として0.5部になるように、スルホニウム塩化合物

※物は、対イオンが六フッ化アンチモン酸の場合は純分として1.0部になるように、対イオンが六フッ化リン酸の場合は純分として2.0部になるように、配合物を調製した。この配合物を、ブリキ板に厚さ3μmになるように塗布し、下記の条件で光硬化させた。この時、配合物が硬化シタックフリーになったものは○印、タックが残ったもの、または硬化しなかったものには×印で表した。その結果を表-2に示した。

UV照射機器：ベルトコンベア型UV照射機器

ランプ：2Kw(80w/cm)平行光型高圧水銀灯、距離15cm

コンベア速度：10m/分

【0035】熱硬化性テスト

上記の配合物を、サンプルびんに0.5g秤量し、150℃のオーブン中に30分間置いた。この時、配合物が

13

14

硬化したものには○印、硬化しなかったものには×印で表した。その結果を表-2に示した。

保存安定性テスト

上記の配合物を、サンプルびんに100g秤量し、25℃のオープン中に1ヶ月間置いた。この時、配合物の粘*

*度が初期の2倍以下のものには○印、2倍以上の増粘および硬化したものには×印で表した。その結果を表-2に示した。

【0036】

【表3】

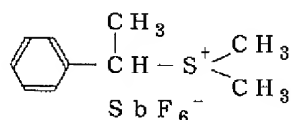
表-2

スルホニウム塩	増感剤	光硬化性	熱硬化性	保存安定性
実施例 1	MQ	○	○	○
実施例 2	MQ	○	○	○
実施例 3	MQ	○	○	○
実施例 4	2-EAQ	○	○	○
実施例 5	2-EAQ	○	○	○
実施例 6	2-EAQ	○	○	○
実施例 7	2-EAQ	○	○	○
比較化合物 1	—	×	○	×
比較化合物 2	—	○	×	○

【0037】

※20※【化7】

比較化合物 1 [IUPACMACRO 88 Prepr. 90(1988)記載化合物]



比較化合物 2 [特開昭50-151997号記載化合物]

